

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-242798

(43) 公開日 平成7年(1995)9月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	N K H			
B 2 9 C 39/10		2126-4F		
		43/20		
		7365-4F		
C 0 8 G 59/40	N J K			
	N H Y			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-37141	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成6年(1994)3月8日	(72) 発明者	森下 夏樹 京都市南区吉祥院八反田町8
		(72) 発明者	辻 敏充 京都市南区吉祥院八反田町8

(54) 【発明の名称】 型内被覆成形用被覆組成物

(57) 【要約】

【目的】 型内被覆成形方法において、耐衝撃性及び密着性の良好な被覆層を有する被覆成形品を得ることを可能とする被覆材料用の型内被覆成形用被覆組成物を得る。

【構成】 成形型内において成形材料上に被覆層を形成する型内被覆成形において被覆用材料として用いられる組成物であって、①反応性不飽和結合を有する熱硬化性樹脂と、②エポキシ樹脂と、③含窒素系エポキシ樹脂硬化剤、ポリカルボン酸またはポリメルカプタンと、④エポキシ樹脂または含窒素系エポキシ樹脂硬化剤、ポリカルボン酸もしくはポリメルカプタンと化学反応性を有する官能基を持つシランカップリング剤と、⑤無機着色顔料、りん片状無機充填剤またはモース硬度5以上の鉱物からなる無機充填剤を含有する型内被覆成形用被覆組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 成形型内において成形材料上に被覆層を形成する型内被覆成形において被覆用材料として用いられる熱硬化性樹脂組成物であって、①：反応性不飽和結合を有する熱硬化性樹脂、②：エポキシ樹脂、③：含窒素系エポキシ樹脂硬化剤またはポリカルボン酸もしくはポリメルカプタン、④：前記エポキシ樹脂または含窒素系エポキシ樹脂硬化剤、ポリカルボン酸もしくはポリメルカプタンと化学反応性を有する官能基を持つシランカップリング剤、及び⑤：無機着色顔料、りん片状無機充填剤またはモース硬度が5～10の鉱物からなる無機充填剤を含有することを特徴とする型内被覆成形用被覆組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、成形型内において成形材料上に被覆層を形成する型内被覆成形において被覆材料として用いられる型内被覆成形用被覆組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、熱硬化性材料よりなる成形品が、金属部品等の代替部材として工業部品等に非常に広く用いられている。中でも、ガラス繊維で強化されたシート・モールドイング・コンパウンド（以下、SMCと略す）又はバルク・モールドイング・コンパウンド（以下、BMCと略す）が汎用されている。

【0003】 しかしながらSMC又はBMCを成形型内で加熱・加圧により成形して得られた成形品では、表面に、気孔、微小亀裂、ひけ又は起伏等の表面欠陥が発生しがちであった。このような表面欠陥が存在している場合、成形品に通常の方法による塗装を行っても、十分な塗膜を形成することは難しい。

【0004】 従って、上記のような表面欠陥を隠すための方法として、いわゆる型内被覆成形方法が提案されている。例えば、特公平4-33252号には、圧縮成形中に、成形圧力を越える注入圧で被覆材料を注入し、硬化させることにより、成形品表面に被覆層を形成する方法が開示されている。

【0005】 また、これらの成形方法に用いられる型内被覆成形用被覆組成物としては、例えば、特開平1-126316には、ウレタンアクリレート樹脂及びエポキシアクリレート樹脂を主成分とし、無機充填剤を用いた型内被覆成形用被覆組成物が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような通常の型内被覆成形用被覆組成物を用いて型内被覆成形により被覆された被膜は、耐衝撃性が劣るという欠点を有する。

【0007】 本発明は上記欠点を改良するものであり、型内被覆成形方法において、耐衝撃性、及び密着性にお

いて良好である被覆層を有する被覆層付き成形品を製造するための型内被覆成形用被覆組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の型内被覆成形用被覆組成物は、①：反応性不飽和結合を有する熱硬化性樹脂、②：エポキシ樹脂、③：含窒素系エポキシ樹脂硬化剤またはポリカルボン酸もしくはポリメルカプタン、④：前記エポキシ樹脂または含窒素系エポキシ樹脂硬化剤、ポリカルボン酸もしくはポリメルカプタンと化学反応性を有する官能基を持つシランカップリング剤、及び⑤：無機着色顔料、りん片状無機充填剤またはモース硬度が5～10の鉱物からなる無機充填剤を含有することを特徴とし、そのことにより上記目的が達成される。

【0009】 以下、本発明を詳細に説明する。

反応性不飽和結合を持つ熱硬化性樹脂

本発明の型内被覆成形用被覆組成物に用いる反応性不飽和結合を持つ熱硬化性樹脂としては、不飽和ポリエステル樹脂、エポシアクリレート（ビニルエステル）樹脂、ウレタンアクリレート樹脂等が用いられる。これらの樹脂はそれぞれ単独で用いられても良いし、複数種を混合して用いても構わない。

【0010】 中でも、エポシアクリレート樹脂、ウレタンアクリレート樹脂が、SMC等の成形材料との密着性に優れるため、好適に用いられる。上記不飽和ポリエステル樹脂は、公知慣用の方法により、通常、有機ポリオールと脂肪族不飽和ポリカルボン酸と、さらに必要に応じて脂肪族飽和ポリカルボン酸および／又は芳香族ポリカルボン酸等から製造される。

【0011】 他方、上記エポシアクリレート（ビニルエステル）樹脂は、これもまた公知慣用の方法により、通常、エポキシ樹脂および（メタ）アクリル酸等の反応性二重結合を持つモノカルボン酸とから製造されるものである。

【0012】 また、上記ウレタンアクリレート樹脂は、通常、アルキレンジオール、アルキレンジオールエステル、アルキレンジオールエーテル、ポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオール等の有機ポリオールに有機ポリイソシアネートを反応させ、さらにヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを反応させて製造されるものである。

【0013】 ここで、上記不飽和ポリエステル樹脂に用いられる有機ポリオールとしてはジオール、トリオール、テトロールおよびそれらの混合物が挙げられるが、主として脂肪族ポリオールと芳香族ポリオールとに分けられ、このうち脂肪族ポリオールとして代表的なものには、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジブロムネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、トリ

メチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリットジアリルエーテル、水素化ビスフェノールA等があり、また芳香族ポリオールとして代表的なものとしてはビスフェノールA又はビスフェノールS或はこれらのビスフェノールA又はビスフェノールSにエチレンオキシド、プロピレンオキシドもしくはブチレンオキシドのような脂肪族オキシラン化合物を、一分子中に平均1~20個の範囲で付加させて得られるポリオキシアルキレンビスフェノールA又はポリオキシアルキレンビスフェノールS等がある。

【0014】また、前記不飽和ポリエステル樹脂に用いられる脂肪族不飽和ポリカルボン酸としては(無水)マレイン酸、フマル酸、(無水)イタコン酸等が用いられる。また、前記不飽和ポリエステル樹脂に用いられる脂肪族飽和ポリカルボン酸としてはセバチン酸、アジピン酸、(無水)コハク酸等が用いられる。

【0015】また、前記不飽和ポリエステル樹脂に用いられる芳香族ポリカルボン酸としては(無水)フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸等が用いられる。

【0016】また、前記エポキシアクリレート(ビニルエステル)樹脂に用いられるエポキシ樹脂としては、これもまた公知慣用の方法によりエピクロルヒドリンおよびビスフェノールAから製造されるビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリンおよび臭素化ビスフェノールAから製造される臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック又はオルトクレゾールノボラックをグリシジルエーテル化して製造されるノボラック型エポキシ樹脂、各種アミンとエピクロルヒドリンを反応させて得られるグリシジリアミン型エポキシ樹脂(テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジリアミノジフェニルメタン、トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジル-m-アミノフェノール、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルオルトトルイジン等)等が用いられる。

【0017】また、前記ウレタンアクリレート樹脂に用いられるポリオールとしては、アルキレンジオールとして例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジイソプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブタンジオールのヒドロキシアルキルエーテル等、ポリエーテルポリオールとしてはポリオキシメチレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等、ポリエステルポリオールとしては前述した様な有機ポリオールおよびポリカルボン酸により製造された、両末端に水酸基を持つポリエステルポリオール等が用いられる。

【0018】また、前記ウレタンアクリレート樹脂に用いられるポリイソシアネートとしてはトリレンジイソシ

アネート、イソホロンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルジイソシアネート等が用いられる。

【0019】また、前記ウレタンアクリレート樹脂に用いられるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては通常ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等が用いられ、ヒドロキシル基は通常アルキル基のベータ位の炭素に結合している。アルキル基は通常8個までの炭素原子を含むことができる。

【0020】エポキシ樹脂

本発明の型内被覆成形用被覆組成物中に用いるエポキシ樹脂としては、公知慣用のものが用いられる。例えば、エピクロルヒドリンおよびビスフェノールAから製造されるビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリンおよびビスフェノールFから製造されるビスフェノールF型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリンおよびビスフェノールADから製造されるビスフェノールAD型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールAから製造される臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック又はオルトクレゾールノボラックをグリシジルエーテル化して製造されるノボラック型エポキシ樹脂、各種アミンとエピクロルヒドリンを反応させて得られるグリシジリアミン型エポキシ樹脂(テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジリアミノジフェニルメタン、トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジル-m-アミノフェノール、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルオルトトルイジン等)等が用いられる。

【0021】中でも、価格及び各種性能のバランスにおいて優れるため、ビスフェノールA型エポキシ樹脂が好適に用いられる。上記エポキシ樹脂の分子量としては、数平均分子量として1000以下のものであることが好ましい。分子量が1000を超えると、樹脂の粘度が大きくなるため、各種配合材料の混合等の作業が難しくなりがちであるという欠点を有する。

【0022】また、上記エポキシ樹脂のエポキシ当量としては、100以上250以下のものであることが好ましい。小さすぎる場合には耐衝撃性、密着性が悪くなりやすいという欠点を有し、逆に大きすぎる場合には樹脂の粘度が大きくなるため、各種配合材料の混合等の作業が難しくなりがちであるという欠点を有する。

【0023】含窒素系エポキシ樹脂硬化剤

本発明に用いる含窒素系エポキシ樹脂硬化剤とは、分子内に窒素原子を持ち、その作用によりエポキシ樹脂を硬化させることのできる化合物を意味するが、一般的にはアミン及びアミドに分類され、細かくは、それぞれ1級~3級に分類され、またさらに、その中でさらに官能基(アミノ基、アミド基)数により分類され、その何れも

が使用可能である。

【0024】本発明においては、上記含窒素系エポキシ樹脂硬化剤のなかで、1級アミンを複数持つもの（以下、ポリアミンと略す）、1級アミド基を複数持つ化合物（以下、ポリ1級アミドと略す）及び、環式アミンであるイミダゾール（別名1, 3-ジアゾール）及びその誘導体（以下、イミダゾール系化合物と略す）が、反応性に優れるため、好適に用いられる。

【0025】上記ポリアミンはさらに、アミノ基の数により、ジアミン、トリアミン、テトラアミン、ペンタミン等に分類され、さらにその骨格により、鎖状脂肪族アミン、環状脂肪族アミン、芳香族アミンに分類されるが、価格及び各種性能の点で、鎖状脂肪族ジアミン、環状脂肪族ジアミン、芳香族ジアミン、芳香族トリアミンが好ましく用いられる。

【0026】鎖状脂肪族ジアミンとしては例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン、1, 2-ジアミノ-2-メチルプロパン等があり、環状脂肪族ジアミンとしては例えば、イソホロンジアミン、メンセンジアミン等があり、芳香族ジアミン、トリアミンとしては、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、アクリログアナミン、パラミン、アミドール、m-フェニレンジアミン、p, p'-ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等がある。

【0027】上記ポリ1級アミドとしては通常、1級アミド基を2個持つものが好適に用いられ、具体的には、アジパミド、オルトフタラミド、イソフタラミド、テレフタラミド等が挙げられる。

【0028】上記イミダゾール系化合物としては、具体的には、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等の2位置置換体、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール等の2, 4位置置換体、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-4, 5-ジ(シアノエトキシメチル)イミダゾール等の1位シアノエチル化合物、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウム・トリメリテート、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウム・トリメリテート等のトリメリット酸塩、2-メチルイミダゾリウム・イソシアヌレート、2-フェニルイミダゾリウム・イソシアヌレート等のイソシアヌル酸塩、2, 4-ジアミノ-6-〔2-

メチルイミダゾリル-〔1〕〕-エチル-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-〔2-エチル-4-メチルイミダゾリル-〔1〕〕-エチル-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-〔2-ウンデシルイミダゾリル-〔1〕〕-エチル-S-トリアジン等のトリアジン化合物、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール等の4, 5位ヒドロキシメチル置換体等に分類され、これらの何れにも属さないその他のものとして、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウム・クロライド、1, 3-ジベンジル-2-メチルイミダゾリウム・クロライド、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール等がある。

【0029】上記した様な含窒素系エポキシ樹脂硬化剤の中で、直鎖脂肪族ジアミン、及び、イミダゾール系化合物の2位置置換体又は2, 4位置置換体が、反応性、硬化物物性、価格において特に優れるため、好適に用いられる。

【0030】ポリカルボン酸

本発明に用いるポリカルボン酸は、カルボキシル基そのものを持つもの以外に、ポリカルボン酸の金属塩、無水物等、容易に水和、或は水分子とイオン交換等によりポリカルボン酸になるものを含む。

【0031】上記カルボキシル基そのものを持つポリカルボン酸とは、分子内に複数のカルボキシル基を持つ化合物を意味するが、大別して脂肪族カルボン酸と芳香族ポリカルボン酸とに分けられ、ジカルボン酸が汎用的に用いられる。脂肪族ポリカルボン酸としてはセバチン酸、アジピン酸、コハク酸等が用いられ、また、芳香族ポリカルボン酸としてはフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が用いられる。

【0032】上記ポリカルボン酸の無水物としては、加水分解してジカルボン酸となるものが、汎用的に用いられ、具体的には例えば、無水マレイン酸、ドデセニル無水コハク酸、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物等の脂肪族無水カルボン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物等の脂環式ポリカルボン酸無水物、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、メチルプテニルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水コハク酸、無水フタル酸等の芳香族カルボン酸、無水ヘット酸、テトラプロモ無水フタル酸等のハロゲン系ポリカルボン酸無水物等が用いられる。

【0033】上記ポリカルボン酸の金属塩としては、ジカルボン酸の金属塩が汎用的に用いられ、具体的には例えば、アジピン酸ジナトリウム、フタル酸ジカリウム等が用いられる。

7

【0034】上述したポリカルボン酸の中でも、特に、カルボキシル基そのものを持つジカルボン酸又はジカルボン酸無水物が、反応性に優れるため良好に用いられ、中でも、脂環式のジカルボン酸無水物が、価格と、各種性能のバランスにおいて優れるため、好適に用いられる。

【0035】ポリメルカプタン

本発明に用いるポリメルカプタンとは、分子内に複数のメルカプト基を持つものを意味し、公知慣用のものが用いられ、汎用的にはジメルカプタンが用いられる。例えば、1, 2-プロパンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、1, 6-ヘキサジチオール、1, 10-デカンジチオール、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール、ジ(2-メルカプトエチル)エーテル、ペンタエリスリトールテトラ(メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラ(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリ(メルカプトアセテート)等がある。

【0036】中でも、比較的低分子量のものが、取り扱い性が良好であるので好適に用いられる。具体的には1, 2-プロパンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、1, 6-ヘキサジチオール等が好ましく用いられる。

【0037】シランカップリング剤

本発明に用いる、エポキシ樹脂又は含窒素系エポキシ樹脂硬化剤、ポリカルボン酸もしくはポリメルカプタンと化学反応性を有する官能基を持つシランカップリング剤としては、例えば、エポキシ樹脂と化学反応性を有するアミノ基、或はメルカプト基を持つシランカップリング剤、及び、含窒素系エポキシ樹脂硬化剤、ポリカルボン酸もしくはポリメルカプタンと化学反応性を有するグリシジル基を持つシランカップリング剤が使用可能である。

【0038】上記グリシジル基を持つシランカップリング剤とは、加水分解性アルコキシシラン及びグリシジル基を持つ化合物を意味する。具体的には例えば、トリアルコキシシラン化合物として、 β -(3, 4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等、ジアルコキシシラン化合物として、(3-グリシドキシプロピル)メチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等、モノアルコキシシラン化合物として、3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン、等が用いられる。

【0039】中でも、トリアルコキシシラン化合物が、分散性改良効果に優れるため、好適に用いられる。

【0040】上記アミノ基を持つシランカップリング剤とは、加水分解性アルコキシシラン及びアミノ基を持つ化合物を意味する。具体的には例えば、トリアルコキシシラン化合物として、4-アミノブチルトリエトキ

8

シシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェネチルトリメトキシシラン、N-(2-アミノメチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、6-(アミノヘキシルアミノプロピル)トリメトキシシラン、p-アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリエトキシシラン、3-(1-アミノプロポキシ)-3, 3-ジメチル-1-プロペニルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、 ω -アミノウンデシルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルジエチレントリアミン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン等があり、ジアルコキシシラン化合物として、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等があり、モノアルコキシシラン化合物として、4-アミノブチルジメチルメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン等がある。

【0041】中でも、トリアルコキシシラン化合物が、分散性改良効果に優れるため、好適に用いられる。

【0042】上記メルカプト基を持つシランカップリング剤とは、加水分解性アルコキシシラン及びメルカプト基を持つ化合物を意味する。具体的には例えば、トリアルコキシシラン化合物として、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン等があり、ジアルコキシシラン化合物として、(メルカプトメチル)メチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等があり、モノアルコキシシラン化合物としてメルカプトメチルジメチルエトキシシラン等が用いられる。

【0043】中でも、トリアルコキシシラン化合物が、分散性改良効果に優れるため、好適に用いられる。

【0044】他の樹脂成分

また、本発明の型内被覆成形用被覆組成物には、熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂の他に、ウレタン系熱硬化性樹脂(ポリオール及びポリイソシアネート)等を必要に応じて適量併用することができる。

【0045】さらに、本発明の型内被覆成形用被覆組成物には、必要に応じて、スチレン、アルファメチルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、ジアリルフタレート、各種アクリレートモノマー、各種メタクリレートモノマー等の共重合性単量体を用途、目的に応じて適量加えることができる。

【0046】中でも、スチレン及びメチルメタクリレートが価格及び各種性能の点で優れるため、好適に用いられる。また、本発明の型内被覆成形用被覆組成物には、低収縮剤として、ポリ酢酸ビニル、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル-スチレン共重合体、ポリブタジエン、飽和ポリエステル類、飽和ポリエーテル類等のよう

な熱可塑性樹脂を必要に応じて適量用いることができる。

【0047】ラジカル反応開始剤

また、本発明の型内被覆成形用被覆組成物には、必要に応じて、ラジカル反応開始剤としての有機過酸化物を用いることができる。具体的には例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類、イソブチリルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類、クメンハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類、ジクミルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド類、ターシャリーブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等のアルキルパーエステル類、ターシャリーブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等のパーカーボネート類、1, 1-ジブチルパーオキシシクロヘキサンのパーオキシケタール類等があり、汎用的には、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート、ターシャリーブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等が使用可能である。

【0048】無機着色顔料

本発明に用いる無機着色顔料は、被覆層の光沢を高めるために配合されており、該無機着色顔料としては、従来公知のものが用いられる。例えば、酸化チタン、チタニエロー、ハンザイエロー、モリブデートオレンジ、黄鉛、ジスアソイエロー、クロムグリーン、クロムパーミリオン、カドミウムイエロー、カドミウムレッド、マーキュリーレッド、群青、紺青、コバルトブルー、酸化鉄（ベンガラ）、酸化鉄イエロー、鉄黒、アルミフレーク、ニッケル粉、金粉、銀粉等各種公知慣用のものが用いられる。

【0049】また、上記無機着色顔料の粒径としては、0.05 μ m~1mmのものが好適であり、より好適には0.5 μ m~200 μ mである。粒径が小さすぎる場合には型内被覆成形用被覆組成物の粘度が高くなりすぎて型内における流動性が不足し易く、成形品表面全面を被覆することが難しくなるという欠点を有し、また逆に粒径が大きすぎる場合には被膜の光沢が低下しやすいという欠点を有する。

【0050】上記のような無機着色顔料のうち、光沢を高める効果が大きい例としては、酸化チタン、酸化鉄、チタニエロー、鉄黒、コバルトブルー等が挙げられ、中でも特に効果の大きいものとして酸化チタン、チタニエロー、酸化鉄が挙げられる。

【0051】なお、酸化チタンは白色顔料として汎用されているが、後に詳述する、モース硬度が5~10の鉱物からなる無機充填剤にも該当する（チタン鉄鉱、モース硬度5~6）ものであり、酸化チタンの使用により、光沢及び硬度の高い被覆層を得ることが可能となる。

【0052】無機着色顔料の使用量としては、樹脂分100重量部に対し、5~150重量部が好ましく、より好ましくは10~120重量部である。使用量が少な

ざる場合には十分な被膜の基材との密着性改良効果が得にくく、逆に多すぎる場合には型内被覆成形用被覆組成物の粘度が高くなりすぎるために型内被覆成形用被覆組成物の型内における流動性が不足し易く、成形品表面全面を被覆することが難しくなるという欠点を有する。

【0053】なお、本明細書において、上記樹脂分とは、反応性不飽和結合を持つ熱硬化性樹脂、エポキシ樹脂、熱可塑性樹脂の他に、共重合性モノマー、含窒素系エポキシ樹脂硬化剤、ポリカルボン酸、ポリメルカプタン等の様に化学反応して樹脂となり得る成分の総量を意味する。

【0054】りん片状無機充填剤

本発明に用いるりん片状無機充填剤とは、その長径と短径の比であるアスペクト比の大きい無機充填剤粉末を意味する。そのアスペクト比としては、1.5~10000であることが好適であり、より好適には3~1000であり、さらに好適には3~100である。アスペクト比が小さい場合には十分な密着性改良効果が得にくいという欠点を有し、また逆にアスペクト比が大きすぎる場合には被覆用組成物の粘度が高くなって型内において十分な流動性を得にくくなるという欠点を有する。

【0055】また、上記りん片状無機充填剤の粒径（長径）としては、0.05 μ m~1mmのものが好適であり、より好適には0.5 μ m~200 μ mである。粒径が小さすぎる場合には型内被覆成形用被覆組成物の粘度が高くなりすぎて型内における流動性が不足し易く、成形品表面全面を被覆することが難しくなるという欠点を有し、また逆に粒径が大きすぎる場合には被膜の光沢が低下しやすいという欠点を有する。

【0056】上記のようなりん片状無機充填剤の好適な例としては、タルク、パイロフィライト、カオリン又はマイカ等の無機充填剤が挙げられ、価格や各性能の点でタルク或はマイカがより好適に用いられる。これらのりん片状無機充填剤の使用量としては、樹脂分100重量部に対し、1~130重量部が好ましく、より好ましくは5~100重量部である。使用量が少なすぎる場合には十分な被膜の基材との密着性改良効果が得にくく、逆に多すぎる場合には型内被覆成形用被覆組成物の粘度が高くなりすぎるために型内被覆成形用被覆組成物の型内における流動性が不足し易く、成形品表面全面を被覆することが難しくなるという欠点を有する。

【0057】モース硬度5以上の鉱物からなる無機充填剤

本発明に用いるモース硬度が5~10の鉱物からなる無機充填剤とは、モース硬度が5~10である鉱物を原料とし、これを粉砕し、必要に応じて精製、表面処理されて得られるものである。ここで、モース硬度が5~10の鉱物とは、具体的には、以下の様なものがある。なお、括弧内の数字はモース硬度を表す。

【0058】けい灰石（wollastonite、5）、方沸石

(analcite、5)、うろこ鉄鉱 (lepidocrocite、5)、針鉄鉱 (goethite、5~5.5)、紅ひニッケル鉱 (niccolite、5~5.5)、パイロクロール (5~5.5)、マイクロライト (5~5.5)、ダトーライト (datolite、5~5.5)、ソーダ沸石 (natrolite、5~5.5)、輝コバルト鉱 (cobaltite、5.5)、ハウスマンナイト (hausmannite、5.5)、灰チタン石 (perovskite、5.5)、硬マンガン鉱 (psilomelane、5.5)、閃ウラン鉱 (uraninite、5~6)、トルコ石 (turquoise、5~6)、単斜がん火輝石 (clinoenstatite、5~6)、単斜鉄けい石 (clinoferrrosilite、5~6)、ビジョン輝石 (pigeonite、5~6)、チタン鉄鉱 (ilmenite、5~6)、硫ひ鉄鉱 (arsenopyrite、5.5~6)、赤鉄鉱 (hematite、6)、透輝石 (diopside、5.5~6.5)、ヘデン輝石 (hedenbergite、5.5~6.5)、オージャイト (augite、5.5~6.5)、コルンバイト (6)、タンタライト (6~6.5)、アナターズ (anatase、5.5~6)、ブルッカイト (brookite、5.5~6)、ヒューム石 (humite、6)、紅れん石 (piedmontite、6)、ローソナイト (lawsonite、6)、パンベリアイト (pumpellyite、6)、がん火輝石 (enstatite、6)、しそ輝石 (hypersthene、6)、鉄けい石 (ferrosilite、6)、エジル輝石 (aegirine、6)、エジリンオージャイト (aegirine-augite、6)、ひすい輝石 (jadeite、6.5)、オンファス輝石 (omphacite、5~6)、リシア輝石 (spodumen、6.5)、ばら輝石 (rhodonite、6)、直閃石 (anthophyllite、6)、カミングトン閃石 (cunningtonite、6)、グリュネ閃石 (grunerite、6)、透閃石 (tremolite、5~6)、アクチノ閃石 (actinolite、5~6)、普通角閃石 (hornblende、6)、アルカリ角閃石 (alkali amphiboles、6)、ルチル (rutile、6~6.5)、はり長石 (sanidine、6)、正長石 (orthoclase、6)、微斜カリ長石 (microcline、6)、曹長石 (albite、6)、灰長石 (anorthite、6)、かすみ石 (nepheline、6)、黄鉄鉱 (pyrite、6~6.5)、赤鉄鉱 (marcasite、6~6.5)、小藤石 (kotoite、6.5)、硬緑泥石 (chloritoid、6.5)、褐れん石 (allanite、6.5)、マグネシウムかんらん石 (forsterite、6.5)、鉄かんらん石 (fayalite、6.5)、錫石 (cassiterite、6~7)、ダイアスポア (diaspore、6.5~7)、石英 (quartz、7)、鱗けい石 (tridymite、7)、方けい石 (cristobarite、7)、コーサイト (coesite、8)、オパール (opal、蛋白石、5.5~6.5)、ベスピアナイト (vesuvianite、7)、方ほう石 (boracite、7)、緑れん石 (epidote、7)、コーディエライト (cordierite、7)、ダンピュライト (danburite、7)、電気石 (tourmaline、7)、けい線石 (sillimanite、7)、ざくろ石 (pyrospite、7~

7.5)、ざくろ石 (grandite、7~7.5)、ジルコン (zircon、7.5)、紅柱石 (andalusite、7.5)、ムライト (mullite、7.5)、十字石 (staurolite、7.5)、緑柱石 (beryl、7.5~8)、黄玉 (topaz、8)、金緑石 (chrysoberyl、8.5)、鋼玉 (corundum、9)、ガラス球 (5~7)、中空ガラス球 (5~7)、ダイヤモンド (10) : これらの、珪酸塩、金属 (水) 酸化物等を中心とした天然又は人工の鉱物又はそれを処理、精製或は加工したもの、およびこれらの混合物が本発明に用いられる。モース硬度5未満の軟らかい充填剤を用いた場合には成形される被膜の硬度を向上させることが困難である。

【0059】また、上記充填剤の添加量としては樹脂分100重量部に対して3~120部配合されるのが好ましく、より好適には5~100部である。添加量が少なすぎる場合には、被膜硬度の改善効果を得ることが困難になり、また逆に、添加量が多すぎる場合には、充填剤を樹脂および単量体の中に均一に分散させることが困難になり、また粘度が高くなりすぎるため型内被覆時の流動が悪くなり被覆すべき表面全体へ展開することが困難になる。

【0060】また、上記モース硬度が5~10の鉱物からなる無機充填剤の粒径としては、0.05 μ m~1mmのものが好適であり、より好適には0.5 μ m~200 μ mである。粒径が小さすぎる場合には型内被覆成形用被覆組成物の粘度が高くなりすぎて型内における流動性が不足し易く、成形品表面全面を被覆することが難しくなるという欠点を有し、また逆に粒径が大きすぎる場合には被膜の光沢が低下しやすいという欠点を有する。

【0061】上記のようなモース硬度が5~10の鉱物からなる無機充填剤のうち、好適な例としては、ウォラストナイト、石英、ガラス、ルチル等の粉末が挙げられ、中でも石英、ガラス等が好ましく用いられる。

【0062】配合割合

本発明に用いる、ラジカル反応性成分 (反応性不飽和結合を持つ熱硬化性樹脂、共重合性モノマーの総量) の量としては、樹脂分のうち10~90重量%であることが好適であり、より好適には15~75重量%である。用いる量が少ない場合には、型内被覆成形用被覆組成物の硬化速度が遅くなり易く、また逆に多すぎる場合には、被膜の耐衝撃性、密着性が低くなり易いという欠点を有する。

【0063】また、本発明に用いるエポキシ系成分 (エポキシ樹脂、含窒素系エポキシ樹脂硬化剤、ポリカルボン酸、ポリメルカプタンの総量) の量としては、樹脂分のうち10~80重量%であることが好適であり、より好適には15~75重量%である。用いる量が少ない場合には、被膜の耐衝撃性、密着性が低くなり易く、また逆に多すぎる場合には、型内被覆成形用被覆組成物の硬化速度が遅くなり易いという欠点を有する。

【0064】本発明に用いる反応性不飽和結合を持つ熱硬化性樹脂の量としては、樹脂分のうち10～70重量%が好適であり、より好適には15～50重量%である。用いる量が少ない場合には、型内被覆成形用被覆組成物の硬化速度が遅くなり易く、また逆に多すぎる場合には、被膜の耐衝撃性、密着性が低くなり易いという欠点を有する。

【0065】また、各種共重合性単量体を用いる場合にはその量としては、その和として、樹脂分のうち1～60重量%であることが好適であり、より好適には3～40重量%である。用いる量が少なすぎる場合には型内被覆成形用被覆組成物の粘度が高くなるため、型内被覆成形用被覆組成物注入時に十分な流動性が得られにくいという欠点を有する。逆に用いる量が多すぎる場合には、密着性が低下しやすいという欠点を有する。

【0066】本発明において含窒素系エポキシ樹脂硬化剤を含有する場合に用いるエポキシ樹脂の量としては、樹脂分のうち10～70重量%が好適であり、より好適には15～70重量%である。用いる量が少ない場合には、被膜の耐衝撃性、密着性が低くなり易く、また逆に多すぎる場合には、型内被覆成形用被覆組成物の硬化速度が遅くなり易いという欠点を有する。

【0067】本発明において、含窒素系エポキシ樹脂硬化剤の含有量としては、用いるエポキシ樹脂の種類や含窒素系エポキシ樹脂硬化剤の種類によって異なり、理論的には、エポキシ樹脂のエポキシ基濃度及び含窒素系エポキシ樹脂硬化剤の活性水素量から計算されるが、好適には、およそ、エポキシ樹脂100重量部に対して0.5～3.5重量部であり、より好適には1～2.5重量部である。用いる量が多すぎる場合、或は少なすぎる場合には、型内被覆成形用被覆組成物が十分に硬化せず、固体の被膜が得られにくくなるという欠点を有する。

【0068】特に、含窒素系エポキシ樹脂硬化剤として、ポリアミンを用いる場合には、好適には、およそ、エポキシ樹脂100重量部に対して5～3.5重量部であり、より好適には10～2.5重量部である。用いる量が多すぎる場合、或は少なすぎる場合には、型内被覆成形用被覆組成物が十分に硬化せず、固体の被膜が得られにくくなるという欠点を有する。

【0069】また特に、含窒素系エポキシ樹脂硬化剤として、イミダゾール系化合物を用いる場合には、好適には、およそ、エポキシ樹脂100重量部に対して0.5～5重量部が好適であり、より好適には1～3重量部である。用いる量が多すぎる場合、或は少なすぎる場合には、型内被覆成形用被覆組成物が十分に硬化せず、固体の被膜が得られにくくなるという欠点を有する。

【0070】本発明において、ポリメルカプタン又はポリカルボン酸を用いる場合には、用いるエポキシ樹脂の量としては、樹脂分のうち5～60重量%が好適であり、より好適には7～50重量%である。用いる量が少

ない場合には、被膜の耐衝撃性、密着性が低くなり易く、また逆に多すぎる場合には、型内被覆成形用被覆組成物の硬化速度が遅くなり易いという欠点を有する。

【0071】本発明において、ポリメルカプタンを用いる場合には、その使用量としては、用いるエポキシ樹脂の種類やポリメルカプタンの種類によって異なり、理論的には、エポキシ樹脂のエポキシ基濃度及びポリメルカプタンのメルカプト基濃度から計算されるが、およそ、好適には、エポキシ樹脂100重量部に対して40～100重量部であり、より好適には50～70重量部である。用いる量が多すぎる場合、或は少なすぎる場合には、型内被覆成形用被覆組成物が十分に硬化せず、固体の被膜が得られにくくなるという欠点を有する。

【0072】本発明において、ポリカルボン酸を用いる場合には、その使用量としては、用いるエポキシ樹脂の種類やポリカルボン酸の種類によって異なり、理論的には、エポキシ樹脂のエポキシ基濃度及びポリカルボン酸のカルボキシル基濃度から計算されるが、およそ、エポキシ樹脂100重量部に対して30～70重量部が好適であり、より好適には40～60重量部である。用いる量が多すぎる場合、或は少なすぎる場合には、型内被覆成形用被覆組成物が十分に硬化せず、固体の被膜が得られにくくなるという欠点を有する。

【0073】また、本発明の型内被覆成形用被覆組成物に上記熱可塑性樹脂を用いる場合には、その量としては、樹脂分のうち0.1～30重量%であることが好適であり、より好適には0.3～1.5重量%である。用いる量が多すぎる場合には、型内被覆成形用被覆組成物の粘度が高くなるため、型内被覆成形用被覆組成物注入時に十分な流動性が得られにくいという欠点を有し、また逆に、少なすぎる場合には十分な収縮改良効果が得られにくいという欠点を有する。

【0074】上記グリシジル基を持つシランカップリング剤、アミノ基を持つシランカップリング剤、またはメルカプト基を持つシランカップリング剤の使用量としては、用いるエポキシ樹脂の種類、シランカップリング剤の種類、無機充填剤の種類及び量によって異なるが、樹脂分100重量部に対して0.5～10重量部が好適であり、より好適には1～5重量部である。用いる量が多すぎる場合には、型内被覆成形用被覆組成物が十分に硬化せず、固体の被膜が得られにくくなるという欠点を有する。また、用いる量が少ない場合には、被膜の耐衝撃性、密着性、光沢が低くなり易いという欠点を有する。

【0075】また、本発明の型内被覆成形用被覆組成物に上記有機過酸化物を用いる場合には、その量としては、反応性不飽和結合を持つ熱硬化性樹脂及び共重合性モノマーの和100重量部に対し0.3～5重量%が好適であり、より好適には0.5～3重量%である。用いる量が少ない場合には、型内被覆成形用被覆組成物の硬化速度が遅くなり易く、また逆に多すぎる場合には、被

覆用組成物が硬化時に黄変しやすくなるという欠点を有する。

【0076】また、本発明の型内被覆成形用被覆組成物には、目的及び用途に応じて、前述した無機着色顔料、りん片状無機充填剤及びモース硬度が5～10の鉱物からなる無機充填剤以外の無機充填剤を加えることができる。

【0077】具体的には例えば、以下のようなものがある。すなわち、岩塩、カリ岩塩等のハロゲン化鉱物、炭酸カルシウム等の炭酸塩鉱物、藍鉄鉱等のりん酸塩鉱物、カルノー石等のバナジン酸塩鉱物、重晶石（硫酸バリウム）、石膏（硫酸カルシウム）等の硫酸塩鉱物、ほう砂等のほう酸塩鉱物、灰チタン石等のチタン酸塩鉱物、雲母、葉ろう石、カオリン、石英、長石等のけい酸塩鉱物、酸化チタン、銅玉（酸化アルミニウム）、水酸化アルミニウム等の金属（水）酸化物等を中心とした天然又は人工の鉱物又はそれら処理、精製或は加工したもの、およびそれらの混合物が用いられる。

【0078】また、本発明の型内被覆成形用被覆組成物には必要に応じて無機着色顔料以外の着色顔料を適量用いることができる。この着色顔料としては、従来公知のものが用いられる。例えば、ベンジンイエロー、アンスラキノイエロー、ハンザイエロー、モリブデートオレンジ、ジスアゾイエロー、ベンジンオレンジ、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ペリノンオレンジ、ペリノンレッド、銅アゾブラウン、アニリンブラック、カーボンブラック等各種公知慣用のものが用いられる。

【0079】ここで、上記着色顔料のうち、カーボンブラックは無機着色顔料に分類される事もあるが、カーボンブラックにおいては、顔料表面が非極性のため、本発明の効果が少ないので、便宜上、無機着色顔料以外の顔料に、ここでは分類する。

【0080】本発明において、用いる着色顔料の添加量としては樹脂分100重量部に対して、5～150重量部とすることが好ましく、より好ましくは10～120重量部である。また、無機充填剤の添加量としては樹脂分100重量部に対して、0～130重量部とすることが好ましく、より好ましくは10～80重量部である。また、着色顔料、無機充填剤の総量として30～150重量部添加されるのが好ましく、より好ましくは50～120重量部となる様に調節される。無機充填剤、着色顔料の添加量が、少なすぎる場合には十分な被膜の隠ぺい性が得られにくいという欠点を有し、逆に多すぎる場合には、型内被覆成形用被覆組成物の粘度が高くなるため、型内被覆成形用被覆組成物注入時に十分な流動性が得られにくいという欠点を有する。

【0081】また、本発明の型内被覆成形用被覆組成物を、透明感のあるトップコート層とする場合においても、必要に応じて上記着色顔料、無機充填剤を用いるこ

とができるが、この場合には、用いる着色顔料の添加量としては樹脂分100重量部に対して、0～20重量部とするのが好ましく、より好ましくは0～10重量部である。また、用いる無機充填剤の添加量としては樹脂分100重量部に対して、0～30重量部とするのが好ましく、より好ましくは0～20重量部である。また、着色顔料及び無機充填剤の和として、樹脂分100重量部に対し0～30重量部とするのが好ましく、より好ましくは0～20重量部である。用いる量が多すぎる場合には、被膜の透明性が低下しやすくなるという欠点を有する。

【0082】本発明の型内被覆成形用被覆組成物には、補強材として、各種補強繊維、すなわちガラス繊維、炭素繊維等を必要に応じて適量加えることができる。さらに、本発明の型内被覆成形用被覆組成物には、必要に応じて、ジメチルアニリン、ナフテン酸コバルト等の公知の硬化促進剤、パラベンゾキノン等の重合禁止剤、アゾ系染料やアントラキノン系、インジゴイド系、スチルベン系等の染料、カーボンブラック等の導電性付与剤、乳化剤、ステアリン酸亜鉛等の金属石鹸類、脂肪族燐酸塩、レシチン等の離型剤等用途、目的に応じて適量加えることができる。

【0083】上記のような各種配合材料を用いて、本発明の型内被覆成形用被覆組成物は得られるが、その組成物の性状としては、1000ポイズ以下の粘度に調整されることが好ましい。1000ポイズ以上の粘度になると、型内における流動性が悪くなり易いという欠点を有する。

【0084】配合の例

上記の様な各種配合材料を用いて、本発明の型内被覆成形用被覆組成物は得られるが、本発明の型内被覆成形用被覆組成物として具体的には例えば、ポリアミン及び無機着色顔料を用いた場合には、エポキシアクリレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂のステレン溶液（ステレン濃度40～70%）20～70部、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化化合物0.2～1部、エポキシ樹脂15～60部、ポリアミン2～15部、グリシジル基を持つシランカップリング剤、アミノ基を有するシランカップリング剤又はメルカプト基を有するシランカップリング剤1～5部、ポリメチルメタクリレート、ポリステレン、ポリ酢酸ビニル等の熱可塑性樹脂0～15部を加えて100部とし、これに対して、酸化チタン、酸化鉄、チタニエロー等の無機着色顔料10～110部、及び炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の充填剤粉末0～90部からなる無機成分を合計で60～110部加えたものが、好適に用いられる。

【0085】また例えば、イミダゾール系化合物及び無機着色顔料を用いた場合には、エポキシアクリレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂のステレン溶液（ステレン濃度40～70%）20～

17

70部、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物0.2~1部、エポキシ樹脂20~70部、イミダゾール系化合物0.5~3部、グリシジル基を持つシランカップリング剤、アミノ基を有するシランカップリング剤又はメルカプト基を有するシランカップリング剤1~5部、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル等の熱可塑性樹脂0~15部を加えて100部とし、これに対して、酸化チタン、酸化鉄、チタンイエロー等の無機着色顔料10~110部、及び炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の充填剤粉末0~90部からなる無機成分を合計で60~110部加えたものが、好適に用いられる。

【0086】また、本発明の型内被覆成形用被覆組成物としては例えば、ポリカルボン酸またはポリメルカプタン、及び無機着色顔料を用いる場合には、エポキシアクリレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂のステレン溶液（ステレン濃度40~70%）20~70部、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物0.2~1部、エポキシ樹脂10~40部、ポリカルボン酸又はポリメルカプタン5~30部、グリシジル基を持つシランカップリング剤、アミノ基を有するシランカップリング剤又はメルカプト基を有するシランカップリング剤1~5部、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル等の熱可塑性樹脂0~15部を加えて100部とし、これに対して、酸化チタン、酸化鉄、チタンイエロー等の無機着色顔料10~110部、及び炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の充填剤粉末0~90部からなる無機成分を合計で60~110部加えたものが、好適に用いられる。

【0087】本発明の型内被覆成形用被覆組成物として具体的には例えば、ポリアミン及びりん片状無機充填剤を用いた場合には、エポキシアクリレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂のステレン溶液（ステレン濃度40~70%）20~70部、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物0.2~1部、エポキシ樹脂15~60部、ポリアミン2~15部、グリシジル基を持つシランカップリング剤、アミノ基を有するシランカップリング剤又はメルカプト基を有するシランカップリング剤1~5部、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル等の熱可塑性樹脂0~10部を加えて100部とし、これに対して、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、チタンイエロー等の着色顔料10~110部、タルク、マイカ等のりん片状無機充填剤5~90部、及び炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の充填剤粉末0~90部からなる無機成分を合計で60~110部加えたものが、好適に用いられる。

【0088】また例えば、イミダゾール系化合物及びりん片状無機充填剤を用いた場合には、エポキシアクリレ

18

ート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂のステレン溶液（ステレン濃度40~70%）20~70部、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物0.2~1部、エポキシ樹脂20~70部、イミダゾール系化合物0.5~3部、グリシジル基を持つシランカップリング剤、アミノ基を有するシランカップリング剤又はメルカプト基を有するシランカップリング剤1~5部、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル等の熱可塑性樹脂0~10部を加えて100部とし、これに対して、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、チタンイエロー等の着色顔料10~110部、タルク、マイカ等のりん片状無機充填剤5~90部、及び炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の充填剤粉末0~90部からなる無機成分を合計で60~110部加えたものが、好適に用いられる。

【0089】また例えば、ポリカルボン酸またはポリメルカプタン、及びりん片状無機充填剤を用いた場合には、エポキシアクリレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂のステレン溶液（ステレン濃度40~70%）20~70部、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物0.2~1部、エポキシ樹脂10~40部、ポリカルボン酸又はポリメルカプタン5~30部、グリシジル基を持つシランカップリング剤、アミノ基を有するシランカップリング剤又はメルカプト基を有するシランカップリング剤1~5部、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル等の熱可塑性樹脂0~10部を加えて100部とし、これに対して、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、チタンイエロー等の着色顔料10~110部、タルク、マイカ等のりん片状無機充填剤5~90部、及び炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の充填剤粉末0~90部からなる無機成分を合計で60~110部加えたものが、好適に用いられる。

【0090】ここで、本発明の型内被覆成形用被覆組成物を、透明感のあるトップコート層として用いる場合には、上述した各配合のうち、着色顔料及び無機充填剤の配合を、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、チタンイエロー等の着色顔料0~5部、タルク、マイカ等のりん片状無機充填剤粉末5~10部、及び炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の充填剤粉末0~5部からなる無機成分を合計で0~15部、としたものが、好適に用いられる。

【0091】本発明の型内被覆成形用被覆組成物として具体的には例えば、ポリアミン及びモース硬度が5~10の鉱物からなる無機充填剤を用いた場合にはエポキシアクリレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂のステレン溶液（ステレン濃度40~70%）20~70部、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物0.2~1部、エポキシ

樹脂15～60部、ポリアミン2～15部、グリシジル基を持つシランカップリング剤、アミノ基を有するシランカップリング剤又はメルカプト基を有するシランカップリング剤1～5部、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル等の熱可塑性樹脂0～10部を加えて100部とし、これに対して、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、チタンイエロー等の着色顔料10～110部、モース硬度が5～10の鉱物からなる無機充填剤5～90部、及び炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の充填剤粉末0～90部からなる無機成分を合計で60～110部加えたものが、好適に用いられる。

【0092】また、例えば、イミダゾール系化合物及びモース硬度が5～10の鉱物からなる無機充填剤を用いた場合には、エポキシアクリレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂のスチレン溶液（スチレン濃度40～70%）20～70部、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化化物0.2～1部、エポキシ樹脂20～70部、イミダゾール系化合物0.5～3部、グリシジル基を持つシランカップリング剤、アミノ基を有するシランカップリング剤又はメルカプト基を有するシランカップリング剤1～5部、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル等の熱可塑性樹脂0～10部を加えて100部とし、これに対して、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、チタンイエロー等の着色顔料10～110部、モース硬度が5～10の鉱物からなる無機充填剤5～90部、及び炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の充填剤粉末0～90部からなる無機成分を合計で60～110部加えたものが、好適に用いられる。

【0093】また、本発明の型内被覆成形用被覆組成物としては例えば、ポリカルボン酸またはポリメルカプタン及びモース硬度が5～10の鉱物からなる無機充填剤を用いた場合には、エポキシアクリレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂のスチレン溶液（スチレン濃度40～70%）20～70部、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化化物0.2～1部、エポキシ樹脂10～40部、ポリカルボン酸又はポリメルカプタン5～30部、グリシジル基を持つシランカップリング剤、アミノ基を有するシランカップリング剤又はメルカプト基を有するシランカップリング剤1～5部、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル等の熱可塑性樹脂0～10部を加えて100部とし、これに対して、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、チタンイエロー等の着色顔料10～110部、モース硬度が5～10の鉱物からなる無機充填剤5～90部、及び炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の充填剤粉末0～90部からなる無機成分を合計で60～110部加えたものが、好適に用いられる。

【0094】組み合わせられる成形材料

本発明の型内被覆成形用被覆組成物を用いる被覆成形において、成形品基材用の成形材料としては、SMC、BMC等の熱硬化性樹脂材料の他に、射出成形に用いる熱可塑性樹脂材料等、従来公知のプレス成形、射出成形等に用いられている各種成形材料が使用可能である。

【0095】中でも、プレス成形用熱硬化性樹脂組成物が好ましく用いられ、具体的に例えば、熱硬化性樹脂として不飽和ポリエステル樹脂、エポキシアクリレート（ビニルエステル）樹脂、ウレタンアクリレート樹脂等が用いられ、必要に応じて各種充填剤、補強材、添加剤等を加えることができ、従来公知の方法により、SMC或はBMC等の形態を持つ熱硬化性樹脂組成物として、用いることができる。

【0096】より具体的には例えば、不飽和ポリエステル樹脂液（スチレン濃度30～60%）70～100重量部にポリスチレン樹脂等のスチレン溶液（スチレン濃度約30～60%）0～30部を加えて100重量部とし、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、ガラス粉末等の充填剤100～300部、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化化物0.5～3部、酸化マグネシウム等の増粘剤0.5～3部、ステアリン酸亜鉛等の離型剤0.5～5部程度を混練し、ガラス繊維等の補強材10～100部に含浸してSMC或はBMCの形態としたものが、好適に用いられる。

【0097】成形

このようにして得られた型内被覆成形用被覆組成物及び成形材料は、従来公知の型内被覆成形に用いることができる。

【0098】例えば130～160℃に加熱された成形金型内にSMCを入れて40～120kg/cm²の圧力で30秒～5分間加圧成形した後金型をわずかに開いて型内被覆成形用被覆組成物を注入し、次いで5～120kg/cm²、130～160℃で30秒～5分間再加熱再加圧することにより、成形されたSMCの表面全体に型内被覆成形用被覆組成物を展延し、硬化させて被膜を形成させるという方法がある。

【0099】上記成形方法に用いる型内被覆成形用被覆組成物は、1000ポイズ以下の粘度に調整されていることが好ましい。粘度が高すぎる場合には、型内における流動性が悪くなり易いという欠点を有する。

【0100】また、特公平4-33252に開示されているように、SMCを130～160℃、40～120kg/cm²で数十秒～数分間加圧成形した後圧力を10～30kg/cm²に減圧した状態で高圧注入機を用いて100～300kg/cm²の高圧で型内被覆成形用被覆組成物を型内に注入し再び30～100kg/cm²に増圧して型内被覆成形用被覆組成物を展延硬化させるという方法もあり、これらの型内被覆方法に本発明の型内被覆成形用被覆組成物を用いれば、容易に耐衝撃

性、密着性、光沢の良好な被覆体を形成することができる。

【0101】上記成形方法に用いる型内被覆成形用被覆組成物は、500ポイズ以下の粘度に調整されていることが好ましい。粘度が高すぎる場合には、注入機への負担が大きくなって、注入機が故障を起こし易いという欠点を有する。

【0102】

【作用】従来の型内被覆成形用被覆組成物より得られる被膜は、耐衝撃性が劣るという欠点があった。しかしながら、本発明の熱硬化性樹脂組成物に含有される、エポキシ樹脂は、その樹脂の特性として、非常に靱性があるものであり、耐衝撃性の良好なものである。また、硬化収縮も少ないため、硬化時の残留応力も少なく、このことによっても耐衝撃性が改良される。また、基材との界面における残留応力も少なくなるため、密着性が改良される。

【0103】さらに、ビスフェノールA型等のグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂を用いた場合には、その樹脂骨格中にエーテル結合が存在するため、そのことによっても靱性が良好となり、耐衝撃性が良好となる。

【0104】また、含窒素系エポキシ樹脂硬化剤としてポリアミンを用いた場合には、アミノ基がエポキシ樹脂末端のグリシジル基と反応して、 $R_1-NHCH_2-CH(OH)-R_2$ （但し、 R_1 ：ポリアミン残基、 R_2 ：エポキシ樹脂残基）の形の3次元架橋構造を作り、樹脂は硬化して、良好な硬化被膜が得られる。

【0105】含窒素系エポキシ樹脂硬化剤としてイミダゾール系化合物を用いた場合には、イミダゾール系化合物が、エポキシ樹脂末端のグリシジル基の開環重合の触媒となり、 $RCH_2-CH(CH_3)-OCH(CH_3)-(CH_2-R)-O-$ （ R ：エポキシ樹脂残基）の形の3次元架橋構造を作り、樹脂は硬化して、良好な硬化被膜が得られる。この時、上記のようにエポキシ樹脂の架橋構造はポリエーテル結合となるため、硬化樹脂は、このことによっても優れた靱性を持ち、その結果、耐衝撃性が良好になる。

【0106】また、ポリカルボン酸を用いた場合には、カルボキシル基がエポキシ樹脂末端のグリシジル基と反応して、 $R_1-COOCH_2-CH(OH)-R_2$ （但し、 R_1 ：ポリカルボン酸残基、 R_2 ：エポキシ樹脂残基）の形の3次元架橋構造を作り、樹脂は硬化して、良好な硬化被膜が得られる。

【0107】また、ポリメルカプタンを用いた場合には、メルカプト基がエポキシ樹脂末端のグリシジル基と反応して、 $R_1-SCH_2-CH(OH)-R_2$ （但し、 R_1 ：ポリメルカプタン残基、 R_2 ：エポキシ樹脂残基）の形の3次元架橋構造を作り、樹脂は硬化して、良好な硬化被膜が得られる。この時、上記のようにエポキシ樹脂の架橋構造はチオエーテル構造となるため、硬化

樹脂は、このことによっても優れた靱性を持ち、その結果、耐衝撃性が良好になる。

【0108】ところで、この様な、エポキシ系樹脂に着色顔料を用いて着色する場合には、その樹脂中での顔料の分散性が悪く、被膜の光沢が低下するという欠点があった。

【0109】しかしながら、本発明では、無機着色顔料及びグリシジル基を有するシランカップリング剤を用いた場合には、グリシジル基が、ポリアミン、イミダゾール系化合物等の含窒素系エポキシ樹脂硬化剤、ポリカルボン酸、ポリメルカプタンとの反応を介してエポキシ樹脂と反応し、かつ、アルコキシル基から加水分解されて生成するシラノール基が型内被覆成形用被覆組成物中の無機着色顔料表面の水酸基と反応するため、無機着色顔料の型内被覆成形用被覆組成物中の分散性が非常に良好になり、そのことにより、被膜の耐衝撃性は改善される。

【0110】また、無機着色顔料及びアミノ基を有するシランカップリング剤を用いた場合には、アミノ基が、エポキシ樹脂と反応し、かつ、アルコキシル基から加水分解されて生成するシラノール基が型内被覆成形用被覆組成物中の無機充填剤表面の水酸基と反応するため、無機着色顔料の型内被覆成形用被覆組成物中の分散性が非常に良好になり、そのことにより、被膜の耐衝撃性は改善される。

【0111】さらに、無機着色顔料及びメルカプト基を有するシランカップリング剤を用いた場合には、メルカプト基が、エポキシ樹脂と反応し、かつ、アルコキシル基から加水分解されて生成するシラノール基が型内被覆成形用被覆組成物中の無機着色顔料表面の水酸基と反応するため、無機着色顔料の型内被覆成形用被覆組成物中の分散性が非常に良好になり、そのことにより、被膜の耐衝撃性は改善される。

【0112】また、本発明では、上記無機着色顔料が配合されている場合には、そのことにより被覆層の光沢も高められる。

【0113】さらに、本発明においてりん片状無機充填剤が用いられる場合は、流動中に配向して横方向に向いた形で被膜の中に存在するが、この無機充填剤は、硬化時の横方向即ち基材との界面と水平の方向の収縮を邪魔するため、被膜の横方向の硬化収縮は小さくなり、このため、基材と被膜の界面の残留応力は少なくなり、よって被膜の密着性が改良される。

【0114】さらに、本発明においてモース硬度が5～10の鉱物からなる無機充填剤を用いた場合には、これが被膜を硬くする効果を持ち、このため、被膜の硬度が改良される。

【0115】また、無機着色顔料が、酸化チタンのように、モース硬度が5～10の鉱物からなる無機充填剤である場合は、被覆の光沢と共に硬度が改良される。

【0116】ところで、上記のような無機着色顔料、りん片状無機充填剤やモース硬度が5～10の鉱物からなる無機充填剤をエポキシ系樹脂に用いる場合には、その樹脂中での無機充填剤の分散性が悪く、硬化被膜においてミクロに観察した際に、分散不良のために極端に充填剤リッチとなる部分と樹脂リッチになる部分とが存在し、その充填剤リッチである部分において割れが起こり易く、被膜の耐衝撃性が低下するという欠点があった。

【0117】しかしながら、本発明では、グリシジル基を有するシランカップリング剤を用いた場合には、グリシジル基が、ポリアミン、イミダゾール系化合物等の含窒素系エポキシ樹脂硬化剤、ポリカルボン酸、ポリメルカプタンとの反応を介してエポキシ樹脂と反応し、かつ、アルコキシシル基から加水分解されて生成するシラノール基が型内被覆成形用被覆組成物中の無機着色顔料または無機充填剤表面の水酸基と反応するため、無機着色顔料または無機充填剤の型内被覆成形用被覆組成物中の分散性が非常に良好になり、そのことにより、被膜の耐衝撃性は改善される。

【0118】また、本発明において、アミノ基を有するシランカップリング剤を用いた場合には、アミノ基が、エポキシ樹脂と反応し、かつ、アルコキシシル基から加水分解されて生成するシラノール基が型内被覆成形用被覆組成物中の無機着色顔料または無機充填剤表面の水酸基と反応するため、無機着色顔料または無機充填剤の型内被覆成形用被覆組成物中の分散性が非常に良好になり、そのことにより、被膜の耐衝撃性が改善される。

【0119】また、本発明では、メルカプト基を有するシランカップリング剤を用いた場合には、メルカプト基が、エポキシ樹脂と反応し、かつ、アルコキシシル基から加水分解されて生成するシラノール基が型内被覆成形用被覆組成物中の無機着色顔料または無機充填剤表面の水酸基と反応するため、無機着色顔料または無機充填剤の型内被覆成形用被覆組成物中の分散性が非常に良好になり、そのことにより、被膜の耐衝撃性が改善される。

【0120】この様な、各作用の総合的な効果により、本発明の型内被覆成形用被覆組成物から得られる被膜は、耐衝撃性、密着性及び光沢の良好なものとなる。また、本発明の型内被覆成形用組成物においては、反応性不飽和結合を持つ樹脂が同時に用いられているため、硬化速度が速く、型内被覆成形の生産性を損なわずに被覆成形体の耐衝撃性、密着性、光沢を改良できる。

【0121】

【実施例】以下に本発明の実施例について説明する。以下、特に断らない限り、部とは重量部を意味する。

【0122】1. 成形材料の調製

成形材料としては以下のものを用いた。

(1) 不飽和ポリエステル樹脂液（イソフタル酸系の不飽和ポリエステル樹脂、数平均分子量約2000、をスチレンに溶解したもの、スチレン濃度40重量%、以

下、UPと略す）70部

(2) ポリスチレン樹脂液（重量平均分子量約9万5千のポリスチレン樹脂を、スチレンに溶解したもの、スチレン濃度65重量%、以下、PStと略す）30部

(3) 炭酸カルシウム粉末（NS-100：日東粉化社製、以下、CaCO₃と略す）120部

(4) 硬化剤（ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート、以下、TBPBと略す）1部

10 (5) 増粘剤（酸化マグネシウム粉末、キョーワマグ150：協和化学工業社製）1部

(6) 内部離型剤（ステアリン酸亜鉛：堺化学工業社製）3部

(7) ガラス繊維（旭ファイバークラス社製のロービング：ER4630LBD166Wを長さ25mmに切断したもの、以下、GFと略す）70部

上記配合材料のうち(1)～(6)の配合材料を混合、十分に混練を行った後、SMC製造装置により(7)のガラス繊維に含浸させ、40℃にて24時間熟成してSMCを得た。

20 【0123】2. 型内被覆材料の調製

型内被覆材料の配合材料としては以下のものを用いた。

(1) エポキシ樹脂1（GY250、ビスフェノールAタイプのエポキシ樹脂、数平均分子量約370、エポキシ当量180～190、日本チバガイギー社製、以下、EP1と略す）

(2) エポキシ樹脂2（EPN1139、フェノールノボラックタイプのエポキシ樹脂、日本チバガイギー社製、数平均分子量約700、エポキシ当量172～179、以下、EP2と略す）

30 (3) エポキシ樹脂3（MY720、グリシジルアミンタイプのエポキシ樹脂、日本チバガイギー社製、数平均分子量約500、エポキシ当量118～133、以下、EP3と略す）

(4) ジエチレントリアミン（以下、DTAと略す）

(5) テトラエチレンペンタミン（以下、TEPAと略す）

(6) トリメチロールプロパントリ（メルカプトアセテート）（以下、TMPMAと略す）

40 (7) 1, 3-ジメルカプトプロパン（以下、DMPと略す）

(8) メチルテトラヒドロ無水フタル酸（以下、MTPAと略す）

(9) アジピン酸（以下、ADAと略す）

(10) 2-エチル-4-メチルイミダゾール（以下、2E4MZと略す）

(11) 2-フェニルイミダゾール（以下、2PZと略す）

(12) γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（以下、GPSと略す）

50 (13) (γ-グリシドキシプロピル) メチルジエトキ

シシラン（以下、GMESと略す）

（14） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（以下、APSと略す）

（15） p -アミノフェニルトリメトキシシラン（以下、APHSと略す）

（16） γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン（以下、MPSと略す）

（17）（メルカプトメチル）メチルジエトキシシラン（以下、MMESと略す）

（18）酸化チタン（平均粒径約0.2 μ m、堺化学工業社製、商品名SR-1、以下、Tiと略す）

（19）チタンイエロー（平均粒径約1 μ m、大日製化社製、商品名イエロー#9121、以下、TYと略す）

（20）ベンガラ（平均粒径約0.1 μ m、戸田工業社製、商品名100ED、以下、Feと略す）

（21）タルク（りん片状、アスペクト比約30、丸尾カルシウム社製、商品名LMP）

（22）雲母（りん片状、アスペクト比約30、大阪マイカ工業社製、商品名マイカパウダー）

（23）カオリン（りん片状、アスペクト比約2、丸尾カルシウム社製、商品名HAカオリン）

（24）珪石（モース硬度7、K1クレイ：丸尾カルシウム社製、シリカ含有率98.4%）

（25）長石（モース硬度6、NCクレイ：富士タルク工業社製）

（26）けい灰石（モース硬度5、ウォラストナイトVM-8N：林化成社製、以下、WOLと略す）

（27）不飽和ポリエステル樹脂液（上記1.（1）で使用したものと同じもの）

（28）エポキシアクリレート樹脂液（ビスフェノールA型エポキシ樹脂の両末端をメタクリル酸エステル化したもの（数平均分子量約1200）をスチレンに溶解したもの、スチレン濃度30重量%、以下、EAcと略す）

（29）ウレタンアクリレート樹脂（ポリエチレングリコールの両末端にトリレンジイソシアネートを付加させ、さらにその両末端に2ヒドロキシエチルメタクリレートに付加させたもの（数平均分子量約900）をスチレンに溶解したもの、スチレン濃度30重量%、以下、UAcと略す）

（30）開始剤（TBPB）

（31）炭酸カルシウム（上記1.（3）で使用したものと同じもの）

を以下の表に従い混合、充分に攪拌し、型内被覆材料を得た。

【0124】3. 成形方法

この様にして得られたSMC及び被覆材料を、以下のように成形した。上型を150℃、下型を150℃に加熱した30cm×30cmの正方形の平板の金型内に上記SMCを約700gチャージし、（これは約4ミリの厚

みに相当する）100kg/cm²の圧力で100秒間加圧成形した後金型をわずかに開いて上記被覆材料を10ml注入し、再び金型を閉めて80kg/cm²で、120秒間、再加熱再加圧することにより、成形されたSMCの表面全体に被覆材料を展延し、硬化させて被膜を形成させた。その後型を開いて脱型し、表面を厚み約100 μ の被膜で被覆された成形品を得た。

【0125】4. 評価方法

上記のようにして得られた被覆層付き成形品の被覆層を下記の要領で評価した。なお、後述の実施例では、下記の評価項目の全てではなく、実施例に応じて、適宜の評価方法に従って被覆層を評価した。

【0126】耐衝撃性

得られた成形品について、JIS-K-5400「塗料一般試験方法」6.13.3「耐衝撃性」に従い、衝撃変形試験を行った。即ち、受け型の上に試験片を置き、その上に撃ち型を置き、その上に500gのおもりを落下させる方法で評価を行った。おもりを落とす高さは、5cmから5cm間隔で最高60cmとした。おもりを撃ち型の上に落下させた後に被膜表面のひび割れ有無を目視にて観察した。試験は各高さにおいて5回ずつ行い、そのうち4回以上ひび割れ無しとなる最高の高さを測定し、耐衝撃性とした。

【0127】光沢度

また、JIS-K-5400「塗料一般試験方法」6.7「60度鏡面光沢度」に従い、光沢値を光沢計（堀場製作所製、グロスチェッカIG-300）にて測定した。

【0128】密着性

また、成形品の表面にカッターナイフを用いて2mm間隔で11本の素地に達する直線を平行に引き、さらにそれに直交する11本の直線を2mm間隔で引いてできた基盤目状の部分に粘着テープ（積水化学工業社製、セロテープ）を貼り付けたのち引き剥し、基盤目のますの残存数を調べ、被覆層の密着性（初期密着性）を評価した（基盤目密着試験）。

【0129】2次密着性

また、得られた成形品から10cm×10cmの試験片を切り出し、プログラム式のオープンにて、80℃5時間→23℃1時間→30℃5時間→23℃1時間→80℃→……を1サイクルとした冷熱繰り返し試験を10サイクル連続で繰り返して行った。この冷熱繰り返し試験終了後の試験片について基盤目密着試験を行った。（2次密着性評価）。

【0130】硬度

また、得られた成形品について、JIS-K5400「塗料一般試験方法」6.14「鉛筆引っかき試験」に従い、表面硬度の評価を行った（鉛筆硬度試験）。

【0131】以下に各実施例を説明する

含窒素系エポキシ樹脂硬化剤及び無機着色顔料を含有す

る組成物は実施例1～24である(表1, 2)。ポリカルボン酸もしくはポリメルカプタン及び無機着色顔料を含有するものは実施例25～48である(表3, 4)。含窒素系エポキシ樹脂硬化剤及びりん片状無機充填剤を含有するものは実施例51～74である(表5, 6)。ポリカルボン酸もしくはポリメルカプタン及びりん片状無機充填剤を含有するものは実施例75～98である(表7, 8)。含窒素系エポキシ樹脂硬化剤及びモース硬度が5～10の鉱物からなる無機充填剤を含有するものは実施例101～124である(表9, 10)。ポリカルボン酸もしくはポリメルカプタン及びモース硬度が5～10の鉱物からなる無機充填剤を含有するものは実施例125～148である(表11, 12)。

【0132】5. 実施例1～48

以下の表1～4に従い、被覆材料を調製し、上記成形方法により作製した試験片を上記試験方法により評価した。その結果、得られた被覆成形品は良好な耐衝撃性、密着性、光沢を示した。

【0133】6. 実施例51～98

以下の表5～8に従い、被覆材料を調製し、上記成形方法により作製した試験片を上記試験方法により評価した。その結果、得られた被覆成形品は良好な耐衝撃性、初期密着性及び2次密着性を示した。なお、表5～8(及び後述の表)における「初期密着性」は他表の「密着性」と同義である。

【0134】7. 実施例101～148

以下の表9～12に従い、被覆材料を調製し、上記成形方法により作製した試験片を上記試験方法により評価した。その結果、得られた被覆成形品は良好な耐衝撃性、密着性及び硬度を示した。

10

20

30

【0135】8. 比較例1～24

以下の表13, 14に従い、被覆材料を調製し、上記成形方法により作製した試験片を上記試験方法により評価した。その結果、得られた被覆成形品は光沢が低いものであった。

【0136】9. 比較例25～29

以下の表15に従い、被覆材料を調製し、上記成形方法により作製した試験片を上記試験方法により評価した。比較例29においては、得られた試験片が被膜未硬化のため耐衝撃性、光沢、硬度、密着性の各試験を行わなかった。他の比較例において得られた被覆成形品は耐衝撃性及び密着性が低いものであった。

【0137】10. 比較例31～42

以下の表16に従い、被覆材料を調製し、上記成形方法により作製した試験片を上記試験方法により評価した。その結果、得られた被覆成形品は耐衝撃性が低いものであった。

【0138】11. 比較例51～61

以下の表17に従い、被覆材料を調製し、上記成形方法により作製した試験片を上記試験方法により評価した。その結果、得られた被覆成形品は耐衝撃性、2次密着性及び硬度が低いものであった。

【0139】12. 比較例71～82

以下の表18に従い、被覆材料を調製し、上記成形方法により作製した試験片を上記試験方法により評価した。その結果、得られた被覆成形品は耐衝撃性が低いものであった。

【0140】

【表1】

実 例												
No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
配	EP1	44.5	0	0	42	0	25.8	0	25.5	0	0	33.6
	EP2	0	0	28.1	0	53.5	0	0	0	0	53.4	0
	EP3	0	55.3	0	0	0	0	53.8	0	24	0	0
	DTA	5	0	2.4	0	0	2.7	10.5	3	4.5	6	0
	TBPA	0	12.6	0	6.5	8.4	0	0	0	0	5.2	0
	TBPA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	DAP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	HTPA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ADA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ZBPA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ZPZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	GPS	0.5	2.1	1.5	0	0	0	0	0	0	0	0
	GBS	0	0	0	1.5	0	0	0	0	0	0	0
	APS	0	0	0	0	2.1	1.5	0.7	0	0	0	0
	APHS	0	0	0	0	0	0	1.5	0	0	0	0
合	MPS	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0.6	1.2	0
	KMS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.2
	UP	50	0	0	50	30	0	0	0	70	0	0
	EAc	0	30	0	0	0	70	0	70	0	40	0
	UAc	0	0	70	0	0	0	30	0	0	60	60
	TBFB	0.5	0.3	0.7	0.5	0.3	0.7	0.3	0.7	0.4	0.6	0.6
	Ti	10	0	0	30	30	0	0	10	50	0	50
	TY	0	30	0	0	0	50	0	0	0	10	0
	Fe	0	0	50	0	0	0	10	0	0	30	0
	CaCO ₃	60	30	0	30	30	0	60	60	0	60	30
耐水性		30	25	30	25	30	30	25	25	30	25	30
光沢		85	89	91	88	80	89	90	92	86	87	89
密着性		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【0141】

【表2】

		実 施 例												
No.		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
配	EP1	49	0	0	49	0	28.2	0	27.9	0	0	38	38	
	EP2	0	0	28.2	0	65.8	0	0	0	0	58.8	0	0	
	EP3	0	66.5	0	0	0	0	67.2	0	28.2	0	0	0	
	DTA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	TEPA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	TMFMA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	DMP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	MTPA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	ADA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	ZBAGZ	0.5	1.4	0	0.5	0	0	2.1	0.6	0.3	0.6	0.8	0.8	
	ZPZ	0	0	0.3	0	2.1	0.3	0	0	0	0	0	0	
	GPS	0.5	2.1	1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	GMS	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	
	合	APS	0	0	0	0	2.1	1.5	0.7	0	0	0	0	0
APHS		0	0	0	0	0	0	0	1.5	0	0	0	0	
MPS		0	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0.6	1.2	0	
MMS		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.2	
UP		50	0	0	50	30	0	0	0	70	0	0	0	
EAc		0	30	0	0	0	70	0	70	0	40	0	0	
UAc		0	0	70	0	0	0	30	0	0	0	60	60	
TDFB		0.5	0.3	0.7	0.5	0.3	0.7	0.3	0.7	0.7	0.4	0.6	0.6	
Ti		10	0	0	30	30	0	0	10	50	0	0	50	
TY		0	30	0	0	0	50	0	0	0	10	0	0	
Fe		0	0	50	0	0	0	10	0	0	0	30	0	
CaCO ₃		60	30	0	30	30	0	60	60	0	60	30	0	
耐衝撃性		25	30	30	25	30	25	25	30	30	25	30	30	
光沢		92	86	90	86	85	87	91	88	84	85	88	86	
密着性	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		

【0142】

【表3】

		実 施 例													
No.		25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
配	EP 1	30.5	0	0	30.5	0	22.2	0	22.2	0	0	30	30		
	EP 2	0	0	21.9	0	42	0	0	0	0	37.2	0	0		
	EP 3	0	35	0	0	0	0	48.3	0	15	0	0	0		
	DTA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	TEPA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	TMMA	19	32.9	0	19	25.9	0	0	0	13.5	22.2	0	0		
	DMP	0	0	6.6	0	0	6.3	21	6.3	0	0	8.8	8.8		
	MTPA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	ADA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	22842	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	2PZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	GPS	0.5	2.1	1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	GMES	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0		
	APS	0	0	0	0	2.1	1.5	0.7	0	0	0	0	0		
合	APHS	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0	0	0	0		
	MPS	0	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0.6	1.2	0		
	MGES	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.2		
	UP	50	0	0	50	30	0	0	0	70	0	0	0		
	EAc	0	30	0	0	0	70	0	70	0	40	0	0		
	UAc	0	0	70	0	0	0	30	0	0	0	60	60		
	TBFB	0.5	0.3	0.7	0.5	0.3	0.7	0.3	0.7	0.7	0.4	0.6	0.6		
	TI	10	0	0	30	30	0	0	10	50	0	0	50		
	TY	0	30	0	0	0	50	0	0	0	10	0	0		
	Fe	0	0	50	0	0	0	10	0	0	0	30	0		
CaCO ₃	60	30	0	30	30	0	60	60	0	60	30	0			
耐衝撃性		30	25	30	30	30	25	30	25	30	25	25	25		
		80	93	90	82	88	86	91	89	85	87	86	88		
		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
光沢性															
密着性															

【0143】

【表4】

		実 例												
No.		37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	
配	EP 1	35	0	0	35	0	20.4	0	20.4	0	0	26.8	26.8	
	EP 2	0	0	21	0	20.7	0	0	0	0	42	0	0	
	EP 3	0	42	0	0	0	0	42	0	18	0	0	0	
	DTA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	TEPA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	TEPCA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	IEP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	ETPA	14.5	25.9	0	14.5	19.6	0	27.3	0	0	17.4	12	12	
	ADA	0	0	7.5	0	0	8.1	0	8.1	10.5	0	0	0	
	2B4MZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	2PZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	GPS	0.5	2.1	1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	GBS	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	
	APS	0	0	0	0	2.1	1.5	0.7	0	0	0	0	0	
合	APBS	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0	0	0	0	
	EPS	0	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0.6	1.2	0	
	MBBS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.2	
	UP	50	0	0	50	30	0	0	0	70	0	0	0	
	EAc	0	30	0	0	0	70	0	70	0	40	0	0	
	UAc	0	0	70	0	0	0	30	0	0	0	60	60	
	TBFB	0.5	0.3	0.7	0.5	0.3	0.7	0.3	0.7	0.7	0.4	0.6	0.6	
	Ti	10	0	0	30	30	0	0	10	50	0	0	50	
	TY	0	30	0	0	0	50	0	0	0	10	0	0	
	Fe	0	0	50	0	0	0	10	0	0	0	30	0	
	CaO ₂	60	30	0	30	30	0	60	60	0	60	30	0	
	耐水性	30	25	30	25	30	30	25	25	30	30	25		
	光沢	81	88	89	85	87	82	90	93	84	88	85	81	
	密着性	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

【0144】

【表5】

		実 施 例											
No.		51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62
配	EP1	44.5	0	0	42	0	25.8	0	25.5	0	0	33.6	35.6
	EP2	0	0	26.1	0	59.5	0	0	0	0	63.4	0	0
	EP3	0	55.3	0	0	0	0	58.8	0	24	0	0	0
	DTA	5	0	2.4	0	0	2.7	10.5	3	4.5	6	0	3.2
	TEPA	0	12.6	0	6.5	8.4	0	0	0	0	0	5.2	0
	TMFMA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	DSP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	MTPA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ADA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ZBAMZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ZPZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	GPS	0.5	2.1	1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	GMS	0	0	0	1.5	0	0	0	0	0	0	0	0
	APS	0	0	0	0	2.1	1.5	0.7	0	0	0	0	0
	APBS	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0	0	0	0
合	MPS	0	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0.6	1.2	0
	MMS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.2
	UP	50	0	0	50	30	0	0	0	70	0	0	0
	EAc	0	30	0	0	0	70	0	70	0	40	0	0
	UAc	0	0	70	0	0	0	30	0	0	0	60	60
	TBPB	0.5	0.3	0.7	0.5	0.3	0.7	0.3	0.7	0.7	0.4	0.6	0.6
	タルク	10	0	0	30	30	0	0	10	50	0	0	50
	炭母	0	30	0	0	0	50	0	0	0	10	0	0
	シリソ	0	0	50	0	0	0	10	0	0	0	30	0
	CaCO ₃	60	30	0	30	30	0	60	60	0	60	30	0
	Ti	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
耐衝撃性		30	25	25	30	30	25	30	30	25	30	25	30
初期密着性		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2次密着性		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【0145】

【表6】

		実 施 例												
No.		63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	
配	EP1	49	0	0	49	0	28.2	0	27.9	0	0	38	38	
	EP2	0	0	28.2	0	65.8	0	0	0	0	68.8	0	0	
	EP3	0	66.5	0	0	0	0	67.2	0	28.2	0	0	0	
	DTA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	TEPA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	TMPMA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	DMP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	MTPA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	ADA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	ZBZ	0.5	1.4	0	0.5	0	0	2.1	0.8	0.3	0.6	0.8	0.8	
	ZPZ	0	0	0.3	0	2.1	0.3	0	0	0	0	0	0	
	GPS	0.5	2.1	1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	GMS	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	
合	APS	0	0	0	0	2.1	1.5	0.7	0	0	0	0	0	
	APHS	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0	0	0	0	
	NPS	0	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0.6	1.2	0	
	NMES	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.2	
	UP	45	0	0	45	30	0	0	0	70	0	0	0	
	EAc	0	30	0	0	0	70	0	70	0	40	0	0	
	UAc	0	0	70	0	0	0	30	0	0	0	60	60	
	TBFB	0.5	0.3	0.7	0.5	0.3	0.7	0.3	0.7	0.7	0.4	0.6	0.6	
	タルク	10	0	0	30	30	0	0	10	50	0	0	50	
	雲母	0	30	0	0	0	50	0	0	0	10	0	0	
	炭ソ	0	0	50	0	0	0	10	0	0	0	30	0	
	CaCO ₃	60	30	0	30	30	0	60	60	0	60	30	0	
	Ti	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
耐衝撃性		30	30	30	25	30	25	30	30	25	30	25	25	
初期密着性		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
2次密着性		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

【0146】

【表7】

		実 施 例													
No.		75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
配	EP1	30.5	0	0	30.5	0	22.2	0	22.2	0	0	30	30		
	EP2	0	0	21.9	0	42	0	0	0	0	37.2	0	0		
	EP3	0	35	0	0	0	0	48.3	0	15	0	0	0		
	DTA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	TEPA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	TMPMA	19	32.9	0	19	25.9	0	0	0	13.5	22.2	0	0		
	DMP	0	0	6.6	0	0	6.3	21	6.3	0	0	8.8	8.8		
	MTPA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	ADA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	2E4M2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	2F2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	GPS	0.5	2.1	1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	GMS	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0		
合	APS	0	0	0	0	2.1	1.5	0.7	0	0	0	0	0		
	APHS	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0	0	0	0		
	NPS	0	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0.6	1.2	0		
	MMS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.2		
	UP	50	0	0	50	30	0	0	0	70	0	0	0		
	EAc	0	30	0	0	0	70	0	70	0	40	0	0		
	UAc	0	0	70	0	0	0	30	0	0	0	60	60		
	TBFB	0.5	0.3	0.7	0.5	0.3	0.7	0.3	0.7	0.7	0.4	0.6	0.6		
	タルク	10	0	0	30	30	0	0	10	50	0	0	50		
	密母	0	30	0	0	0	50	0	0	0	10	0	0		
	材料	0	0	50	0	0	0	10	0	0	0	30	0		
	CaCO ₃	60	30	0	30	30	0	60	60	0	60	30	0		
	Ti	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
耐衝撃性		30	30	25	25	25	30	30	25	25	25	30	25		
初期密着性		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
2次密着性		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		

【0147】

【表8】

		実 施 例												
No.		87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	
配	EP 1	35	0	0	35	0	20.4	0	20.4	0	0	26.8	26.8	
	EP 2	0	0	21	0	20.7	0	0	0	0	42	0	0	
	EP 3	0	42	0	0	0	0	42	0	18	0	0	0	
	DTA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	TEPA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	TMFMA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	DMP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	MTPA	14.5	25.8	0	14.5	19.6	0	27.3	0	0	17.4	12	12	
	ADA	0	0	7.5	0	0	8.1	0	8.1	10.5	0	0	0	
	ZBAMZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
合	2PZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	GPS	0.5	2.1	1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	GMES	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	
	APS	0	0	0	0	2.1	1.5	0.7	0	0	0	0	0	
	APHIS	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0	0	0	0	
	MPS	0	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0.8	1.2	0	
	MNES	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.2	
	UP	50	0	0	50	30	0	0	0	70	0	0	0	
	EAc	0	30	0	0	0	70	0	70	0	40	0	0	
	UAc	0	0	70	0	0	0	30	0	0	0	60	60	
	TBFB	0.5	0.3	0.7	0.5	0.3	0.7	0.3	0.7	0.7	0.4	0.6	0.6	
	タルク	10	0	0	30	30	0	0	10	50	0	0	50	
	雲母	0	30	0	0	0	50	0	0	0	10	0	0	
	カリン	0	0	50	0	0	0	10	0	0	0	30	0	
	CaCO ₃	60	30	0	30	30	0	60	60	0	60	30	0	
	Ti	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	耐衝撃性	30	25	30	25	30	30	30	25	30	25	25	25	
	初期接着性	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	2次密着性	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

【0148】

【表9】

		実 施 例											
No.		101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112
配	EP1	44.5	0	0	42	0	25.8	0	25.5	0	0	33.6	35.6
	EP2	0	0	26.1	0	59.5	0	0	0	0	53.4	0	0
	EP3	0	55.3	0	0	0	0	58.8	0	24	0	0	0
	DTA	5	0	2.4	0	0	2.7	10.5	3	4.5	6	0	3.2
	TEPA	0	12.6	0	6.5	8.4	0	0	0	0	0	5.2	0
	TMFMA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	DMP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	MTFA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ADA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2240Z	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ZPZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
合	GPS	0.5	2.1	1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	CMBS	0	0	0	1.5	0	0	0	0	0	0	0	0
	APS	0	0	0	0	2.1	1.5	0.7	0	0	0	0	0
	APBS	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0	0	0	0
	MPS	0	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0.8	1.2	0
	MMBS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.2
	UP	50	0	0	50	30	0	0	0	70	0	0	0
	EAc	0	30	0	0	0	70	0	70	0	40	0	0
	UAc	0	0	70	0	0	0	30	0	0	0	60	60
	TBFB	0.5	0.3	0.7	0.5	0.3	0.7	0.3	0.7	0.7	0.4	0.6	0.6
	珪石	10	0	0	30	30	0	0	10	50	0	0	50
	長石	0	30	0	0	0	50	0	0	0	10	0	0
	WOL	0	0	50	0	0	0	10	0	0	0	30	0
	CaCO ₃	60	30	0	30	30	0	60	60	0	60	30	0
	Ti	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
耐衝撃性		30	30	25	30	25	25	30	30	25	30	30	30
硬度		3H	4H	5H	4H	4H	4H	3H	3H	4H	3H	3H	4H
密着性		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【0149】

【表10】

		実 施 例											
No.		113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124
配	EP 1	49	0	0	49	0	28.2	0	27.8	0	0	38	38
	EP 2	0	0	28.2	0	55.8	0	0	0	0	58.8	0	0
	EP 3	0	55.5	0	0	0	0	67.2	0	28.2	0	0	0
	DTA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	TEPA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	TMFA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	DMP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	MTPA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ADA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ZB402	0.5	1.4	0	0.5	0	0	2.1	0.8	0.3	0.6	0.8	0.8
	ZPL	0	0	0.3	0	2.1	0.3	0	0	0	0	0	0
	GPS	0.5	2.1	1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	GMS	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0
	APS	0	0	0	0	2.1	1.5	0.7	0	0	0	0	0
合	APBS	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0	0	0	0
	MPS	0	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0.6	1.2	0
	MSES	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.2
	UP	45	0	0	45	30	0	0	0	70	0	0	0
	EAc	0	30	0	0	0	70	0	70	0	40	0	0
	UAc	0	0	70	0	0	0	30	0	0	0	60	60
	TEPB	0.5	0.3	0.7	0.5	0.3	0.7	0.3	0.7	0.7	0.4	0.6	0.6
	硅石	10	0	0	30	30	0	0	10	50	0	0	50
	長石	0	30	0	0	0	50	0	0	0	10	0	0
	WUL	0	0	50	0	0	0	10	0	0	0	30	0
	CaCO ₃	60	30	0	30	30	0	60	60	0	60	30	0
	Ti	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	耐衝撃性	30	30	25	25	30	25	30	25	25	30	30	25
	硬度	3H	4H	4H	3H	4H	4H	4H	5H	4H	4H	4H	4H
	密着性	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【0150】

【表11】

		実 施 例											
No.		125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136
配	EP 1	30.5	0	0	30.5	0	22.2	0	22.2	0	0	30	30
	EP 2	0	0	21.9	0	42	0	0	0	0	37.2	0	0
	EP 3	0	35	0	0	0	0	48.3	0	15	0	0	0
	DTA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	TEPA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	TMFMA	19	32.9	0	19	25.9	0	0	0	13.5	22.2	0	0
	DMP	0	0	6.6	0	0	6.3	21	6.3	0	0	8.8	8.8
	MTPA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ADA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2B4M2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2P2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	GPS	0.5	2.1	1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	GMBS	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0
	合	APS	0	0	0	0	2.1	1.5	0.7	0	0	0	0
APBS		0	0	0	0	0	0	0	1.5	0	0	0	0
MPS		0	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0.6	1.2	0
MMS		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.2
UP		50	0	0	50	30	0	0	0	70	0	0	0
E A c		0	30	0	0	0	70	0	70	0	40	0	0
U A c		0	0	70	0	0	0	30	0	0	0	60	60
TBFB		0.5	0.3	0.7	0.5	0.3	0.7	0.3	0.7	0.7	0.4	0.6	0.6
珪石		10	0	0	30	30	0	0	10	50	0	0	50
長石		0	30	0	0	0	50	0	0	0	10	0	0
WOL		0	0	50	0	0	0	10	0	0	0	30	0
CaCO ₃		60	30	0	30	30	0	60	60	0	60	30	0
TI		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
耐衝撃性		30	25	25	30	25	30	30	25	30	30	25	30
硬度	3H	4H	4H	4H	4H	5H	3H	3H	4H	3H	4H	5H	
密着性	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

【0151】

【表12】

		実 施 例											
No.		137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148
配	EP1	35	0	0	35	0	20.4	0	20.4	0	0	26.8	26.8
	EP2	0	0	21	0	48.3	0	0	0	0	42	0	0
	EP3	0	42	0	0	0	0	42	0	18	0	0	0
	DTA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	TEPA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	TBPA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	DMP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	MTPA	14.5	25.9	0	14.5	19.6	0	27.3	0	0	17.4	12	12
	ADA	0	0	7.5	0	0	8.1	0	8.1	10.5	0	0	0
	2B4G2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2P2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
合	GPS	0.5	2.1	1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	QMS	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0
	APS	0	0	0	0	2.1	1.5	0.7	0	0	0	0	0
	APHS	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0	0	0	0
	MPS	0	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0.8	1.2	0
	MES	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.2
	UP	50	0	0	50	30	0	0	0	70	0	0	0
	EAc	0	30	0	0	0	70	0	70	0	40	0	0
	UAc	0	0	70	0	0	0	30	0	0	0	60	60
	TBFB	0.5	0.3	0.7	0.5	0.3	0.7	0.3	0.7	0.7	0.4	0.6	0.6
	珪石	10	0	0	30	30	0	0	10	50	0	0	50
	長石	0	30	0	0	0	50	0	0	0	10	0	0
	WOL	0	0	50	0	0	0	10	0	0	0	30	0
	CaCO ₃	60	30	0	30	30	0	60	60	0	60	30	0
	Ti	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	耐衝撃性	30	25	30	25	30	25	25	30	25	30	25	25
硬度		3H	3H	5H	3H	3H	4H	3H	3H	5H	3H	4H	5H
密着性		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【0152】

【表13】

		比 較 例											
No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
配	EP1	45	0	0	31	0	0	49	0	0	59.4	0	0
	EP2	0	0	25.1	0	0	23.1	0	0	21	0	0	39.6
	EP3	0	59.5	0	0	39.4	0	0	18	0	0	39.2	0
	DTA	5	10.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	TEPA	0	0	3.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	TMPEA	0	0	0	19	33.6	0	0	0	0	0	0	0
	UMP	0	0	0	0	0	6.9	0	0	0	0	0	0
	ETPA	0	0	0	0	0	0	21	12	0	0	0	0
	ADA	0	0	0	0	0	0	0	0	9	0	0	0
	ZEALZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.6	0.8	0
	ZPZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.4
	GPS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	QMS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	APS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
合	APHS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	MPS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	KIRS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	UP	50	0	0	50	30	0	0	0	70	0	0	0
	EAc	0	30	0	0	0	70	0	70	0	40	0	0
	UAc	0	0	70	0	0	0	30	0	0	0	60	60
	TBPB	0.5	0.3	0.7	0.5	0.3	0.7	0.3	0.7	0.7	0.4	0.6	0.6
	Ti	10	0	0	30	30	0	0	10	50	0	0	50
	TY	0	30	0	0	0	50	0	0	0	10	0	0
	Fe	0	0	50	0	0	0	10	0	0	0	30	0
	CaCO ₃	60	30	0	30	30	0	60	60	0	60	30	0
	耐水性	20	15	20	20	15	20	20	15	20	20	20	20
	光沢	48	53	52	37	45	36	42	33	47	44	51	33
	密着性	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【0153】

【表14】

		比 較 例											
No.		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
配	EP1	45	0	0	30	0	0	52.5	0	0	59.4	0	0
	EP2	0	59.5	0	0	49	0	0	21	0	0	39.2	0
	EP3	0	0	24	0	0	15	0	0	19.5	0	0	38.8
	DTA	5	10.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	TEPA	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	TMPEA	0	0	0	20	0	15	0	0	0	0	0	0
	UMP	0	0	0	0	21	0	0	0	0	0	0	0
	ETPA	0	0	0	0	0	0	17.5	0	10.5	0	0	0
	ADA	0	0	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0
	ZEALZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.6	0	1.2
	ZPZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.8	0
	UP	50	0	0	50	30	0	0	0	70	0	0	0
	EAc	0	30	0	0	0	70	0	70	0	40	0	0
	UAc	0	0	70	0	0	0	30	0	0	0	60	60
	TBPB	0.5	0.3	0.7	0.5	0.3	0.7	0.3	0.7	0.7	0.4	0.6	0.6
合	CaCO ₃	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	耐水性	20	20	15	20	15	20	20	15	20	20	20	20
	光沢	28	32	28	25	30	22	24	20	27	26	15	19
密着性		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【0154】

【表15】

(29)

特開平7-242798

55

56

比較例					
No.	25	26	27	28	29
EP1	0	0	0	0	90
DTA	0	0	0	0	10
UP	100	0	0	0	0
EAc	0	100	0	50	0
UAc	0	0	100	50	0
TBFB	1.0	1.0	1.0	1.0	0
CaCO ₃	60	60	60	60	60
Ti	10	10	10	10	10
耐衝撃性	5	5	10	5	-
光沢	81	75	71	74	-
接着性	29	58	75	80	-
硬度	H	HB	2B	B	-

*【0155】

【表16】

10

*

比較例														
No.	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42		
EP1	45	0	0	30	0	0	52.5	0	0	58.4	0	0		
EP2	0	58.5	0	0	49	0	0	21	0	0	38.2	0		
EP3	0	0	24	0	0	15	0	0	19.5	0	0	38.8		
DTA	5	10.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
TEPA	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
TMFMA	0	0	0	20	0	15	0	0	0	0	0	0		
DMP	0	0	0	0	21	0	0	0	0	0	0	0		
MTPA	0	0	0	0	0	0	17.5	0	10.5	0	0	0		
ADA	0	0	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0		
2EAG	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.6	0	1.2		
2P2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.8	0		
UP	50	0	0	50	30	0	0	0	70	0	0	0		
EAc	0	30	0	0	0	70	0	70	0	40	0	0		
UAc	0	0	70	0	0	0	30	0	0	0	60	60		
TBFB	0.5	0.3	0.7	0.5	0.3	0.7	0.3	0.7	0.7	0.4	0.6	0.6		
タルク	10	0	0	30	30	0	0	10	50	0	0	50		
雲母	0	30	0	0	0	50	0	0	0	10	0	0		
材料	0	0	50	0	0	0	10	0	0	0	30	0		
CaCO ₃	60	30	0	30	30	0	60	60	0	60	30	0		
Ti	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
耐衝撃性	20	20	15	20	15	15	20	20	15	20	20	20		
初着性	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
2次着性	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		

【0156】

【表17】

		比 較 例										
No.		51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
配	EP1	0	0	30	0	0	52.5	0	0	53.4	0	0
	EP2	53.5	0	0	49	0	0	21	0	0	39.2	0
	EP3	0	24	0	0	15	0	0	19.5	0	0	38.8
	DTA	10.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	TEPA	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	TEPMA	0	0	20	0	15	0	0	0	0	0	0
	DEP	0	0	0	21	0	0	0	0	0	0	0
	HTPA	0	0	0	0	0	17.5	0	10.5	0	0	0
	ADA	0	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0
	2E4GZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0.6	0	1.2
合	2PZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.8	0
	UP	0	0	50	30	0	0	0	70	0	0	0
	EAc	30	0	0	0	70	0	70	0	40	0	0
	UAc	0	70	0	0	0	30	0	0	0	60	60
	TBPO	0.3	0.7	0.5	0.3	0.7	0.3	0.7	0.7	0.4	0.6	0.6
	CaCO ₃	60	60	60	60	60	80	80	60	50	60	60
	Ti	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	耐衝撃性	20	15	20	15	15	20	20	15	20	20	20
	初期弾性率	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	2次弾性率	40	64	68	70	59	61	53	42	53	82	79
	硬度	B	2B	H	B	H	H	H	B	H	2B	B

【0157】

20【表18】

		比 較 例											
No.		71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82
配	EP1	45	0	0	31	0	0	49	0	0	53.4	0	0
	EP2	0	0	26.1	0	0	23.1	0	0	21	0	0	39.6
	EP3	0	53.5	0	0	36.4	0	0	18	0	0	39.2	0
	DTA	5	10.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	TEPA	0	0	3.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	TEPMA	0	0	0	19	33.6	0	0	0	0	0	0	0
	DEP	0	0	0	0	0	6.9	0	0	0	0	0	0
	HTPA	0	0	0	0	0	0	21	12	0	0	0	0
	ADA	0	0	0	0	0	0	0	0	9	0	0	0
	2E4GZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.6	0.8	0
合	2PZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.4
	GPS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	GES	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	APS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	APHS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	EPS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ESBS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	UP	50	0	0	50	30	0	0	0	70	0	0	0
	EAc	0	30	0	0	0	70	0	70	0	40	0	0
	UAc	0	0	70	0	0	0	30	0	0	0	60	60
耐衝撃性	TBPO	0.5	0.3	0.7	0.5	0.3	0.7	0.3	0.7	0.7	0.4	0.6	0.6
	珪石	10	0	0	0	30	30	0	10	50	0	0	50
	長石	0	30	0	0	0	50	0	0	0	10	0	0
	WOL	0	0	50	0	0	0	10	0	0	0	30	0
	CaCO ₃	60	30	0	30	30	0	60	60	0	60	30	0
	Ti	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	耐衝撃性	20	20	15	20	15	15	20	20	15	20	20	20
	硬度	3H	4H	5H	3H	3H	4H	3H	3H	5H	3H	3H	4H
	弾性率	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	弾性率	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【0158】

【発明の効果】以上のように、本発明の型内被覆成形用被覆組成物は、靱性に高く、耐衝撃性の良好なエポキシ樹脂を含有しており、該エポキシ樹脂では硬化時の残留

応力も少ないため、耐衝撃性に優れた被覆層が形成される。また、基材との界面における残留応力も少ないため、密着性に優れた被覆層を構成することができる。

【0159】また、本発明で含有される含窒素系エポキ

シ樹脂硬化剤やポリカルボン酸もしくはポリメルカプタンは、上記エポキシ樹脂と3次元架橋構造を形成するため、それによっても充分な硬度の被覆層が速やかに形成される。のみならず、本発明の型内被覆成形用被覆組成物では、上記反応性不飽和結合を持つ熱硬化性樹脂が上記エポキシ樹脂と併用されているため、硬化速度が速く、従って型内被覆成形方法において、生産性を損なうことなく、被覆層付き成形品を得ることができる。

【0160】さらに、上記含窒素系エポキシ樹脂硬化剤、ポリカルボン酸またはポリメルカプタンやエポキシ樹脂と化学反応性を有する官能基を有する上記シランカ

ップリング剤が含有されているため、該シランカップリング剤とエポキシ樹脂や含窒素系エポキシ樹脂硬化剤、ポリカルボン酸またはポリメルカプタンとの反応により、シラノール基が形成され、該シラノール基が、無機着色顔料表面の水酸基、シリコン片状無機充填剤表面の水酸基、またはモース硬度が5～10の鉱物からなる無機充填剤の表面の水酸基と反応するため、上記無機着色顔料、シリコン片状無機充填剤またはモース硬度が5～10の鉱物からなる無機充填剤の分散性が高められる。従って、それによって、形成される被覆層の耐衝撃性が効果的に高められるのである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/56	N J A			
// B 2 9 C 45/14		8823-4F		
B 2 9 K 101:10				

COATING COMPOSITION FOR IN-MOLD COATING AND MOLDING

Patent number: JP7242798
Publication date: 1995-09-19
Inventor: MORISHITA NATSUKI; others: 01
Applicant: SEKISUI CHEM CO LTD
Classification:
- **international:** C08L63/00; B29C39/10; B29C43/20; C08G59/40; C08G59/42; C08G59/56
- **european:**
Application number: JP19940037141 19940308
Priority number(s):

Abstract of JP7242798

PURPOSE:To obtain a coating compsn. for in-mold coating and molding which gives a coated molding excellent in impact resistance and adhesive properties by in-mold coating and molding.

CONSTITUTION:This compsn., used for coating a molding material in a mold, contains (1) a thermosetting resin having reactive unsatd. bonds, (2) an epoxy resin, (3) a nitrogen-contg. epoxy-resin curative or a polycarboxylic acid or a polymercaptan, (4) an epoxy resin or a nitrogen-contg. epoxy-resin curative or a silane coupling agent reactive with a polycarboxylic acid or a polymercaptan, and (5) an inorg. coloring pigment or an inorg. filler comprising a flaky inorg. filler or a mineral with a Mohs hardness of 5 or higher.